

FIBRE COMPOSITES WITH EXCELLENT DIMENSIONAL STABILITY, WEATHER RESISTANCE AND FLAMEPROOFING PROPERTIES

Patent number: WO0200429

Publication date: 2002-01-03

Inventor: BUCKA HARTMUT (AT); RAETZSCH MANFRED (AT); MUELLER UWE (AT)

Applicant: AGROLINZ MELAMIN GMBH (AT); BUCKA HARTMUT (AT); RAETZSCH MANFRED (AT); MUELLER UWE (AT)

Classification:

- **international:** B27N1/00; B27N3/28; B27N9/00; C08G12/40;
B27N1/00; B27N3/08; B27N9/00; C08G12/00; (IPC1-7):
B32B21/00; B32B23/00; B32B27/00; C08G12/40

- **european:** B27N1/00; B27N3/28; B27N9/00; C08G12/40

Application number: WO2001DE02221 20010615

Priority number(s): DE20001030563 20000621

Also published as:

DE10030563 (A1)
 EP1294561 (B1)

Cited documents:

US4871596
 US5206066
 EP0262518

[Report a data error here](#)

Abstract of WO0200429

The invention relates to fibre composites with excellent dimensional stability, weather resistance and flameproofing properties. Said composites have a semi-interpenetrating network structure which consists of between 60 and 95 wt.- % fibrous material and/or wood particles and between 5 and 40 wt.- % hydrophobed melamine resin. The composites are produced by a method, in which fibrous materials and/or wood particles with a residual water content of between 0.5 and 5 wt.- % are subjected to the sorption of a non-aqueous ammoniac dispersion or solution of a hydrophobed melamine resin precondensate, the plastic reaction mixture is discharged, after degasification of the volatile components, as a strand or raw film and the granulate is then subjected to an extrusion process or an injection moulding process to obtain moulded materials, at processing temperatures of up to 200 DEG C, or the raw film is subjected to post-processing by compression moulding or calendering, at processing temperatures of up to 180 DEG C, the fibre composite being cured during said process. The fibre composites are suitable for use as high-performance wood products and moulded wood semi-finished products in the form of panels, sections, hollow sections and tubes with a low-water absorption and excellent dimensional stability, weather-resistance and flameproofing properties, in particular in the furniture industry, in automotive construction and for construction applications such as façade elements.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00429 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 21/00**,
23/00, 27/00, C08G 12/40

[DE/AT]; A-4622 Eggendorf Nr. 125 (AT). **RÄTZSCH,**
Manfred [DE/AT]; Sonnwald 13, A-4202 Kirchschlag
(AT). **MÜLLER, Uwe** [DE/AT]; Mensdorffstrasse 5,
A-4222 Lufenberg (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/02221

(74) Anwalt: **SCHINKE, Herbert**; Postfach 11 11, 06234 Leuna (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juni 2001 (15.06.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
100 30 563.6 21. Juni 2000 (21.06.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FIBRE COMPOSITES WITH EXCELLENT DIMENSIONAL STABILITY, WEATHER RESISTANCE AND FLAMEPROOFING PROPERTIES

(54) Bezeichnung: FASERVERBUNDE HOHER DIMENSIONSSTABILITÄT, BEWITTERUNGSRESISTENZ UND FLAMMFESTIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to fibre composites with excellent dimensional stability, weather resistance and flameproofing properties. Said composites have a semi-interpenetrating network structure which consists of between 60 and 95 wt.- % fibrous material and/or wood particles and between 5 and 40 wt.- % hydrophobed melamine resin. The composites are produced by a method, in which fibrous materials and/or wood particles with a residual water content of between 0.5 and 5 wt.- % are subjected to the sorption of a non-aqueous ammoniac dispersion or solution of a hydrophobed melamine resin precondensate, the plastic reaction mixture is discharged, after degasification of the volatile components, as a strand or raw film and the granulate is then subjected to an extrusion process or an injection moulding process to obtain moulded materials, at processing temperatures of up to 200 °C, or the raw film is subjected to post-processing by compression moulding or calendering, at processing temperatures of up to 180 °C, the fibre composite being cured during said process. The fibre composites are suitable for use as high-performance wood products and moulded wood semi-finished products in the form of panels, sections, hollow sections and tubes with a low-water absorption and excellent dimensional stability, weather-resistance and flameproofing properties, in particular in the furniture industry, in automotive construction and for construction applications such as façade elements.

(57) Zusammenfassung: Faserverbunde hoher Dimensionsstabilität, Bewitterungsresistenz und Flammfestigkeit mit semiinterpenetrierender Netzwerkstruktur, die aus 60 bis 95 Masse% Faserstoffen und/oder Holzpartikeln und 5 bis 40 Masse% hydrophobierten Melaminharzen bestehen, werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Faserstoffe und/oder Holzpartikel mit einem Restwassergehalt von 0,5 bis 5 Masse% der Sorption einer nichtwässrigen ammoniakalischen Dispersion bzw. Lösung eines hydrophobierten Melaminharzvorkondensats unterzogen werden, die plastische Reaktionsmischung nach Entgasung der flüchtigen Komponenten als Strang oder Rohfolie ausgetragen, und das Granulat einer Extrusionsverarbeitung oder einer Spritzgussverarbeitung zu Formstoffen bei Verarbeitungstemperaturen bis 200 °C bzw. die Rohfolie einer Nachverarbeitung durch Pressen oder Kalandrieren bei Verarbeitungstemperaturen bis 180 °C unter Aushärtung des Faserverbunds unterzogen wird. Die Faserverbunde sind für hochbeanspruchte Holzerzeugnisse und geformte Holzhalbzeuge Form von Platten, Profilen, Hohlprofilen und Rohren mit geringer Wasseraufnahme, hoher Dimensionsstabilität, Bewitterungsresistenz und Flammfestigkeit, insbesondere in der Möbelindustrie, im Fahrzeugbau und für Anwendungen im Bauwesen wie Fassadenelemente geeignet.

WO 02/00429 A1



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("*Guidance Notes on Codes and Abbreviations*") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Faserverbunde hoher Dimensionsstabilität, Bewitterungsresistenz und Flammfestigkeit

Die Erfindung betrifft Faserstoffe und Duroplaste enthaltende Faserverbunde hoher Dimensionsstabilität, Bewitterungsresistenz und Flammfestigkeit sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Faserverbunde aus Polyacrylnitril-Fasern und Melaminharzen (JP 97 158 027) sind bekannt. Von Nachteil bei diesen Verbunden ist die aufwendige mechanische Nachverarbeitung der ausgehärteten Halbzeuge.

Weiterhin ist bekannt, Baumwollgewebe zur Verbesserung der Bewitterungsresistenz [St. Mard, S., Amer. Dyest. Rep. 55(1966)25, 1046-1049] und Flammfestigkeit [St. Mard, J. fire retard. Chem. 5(1978)4, 174-182] mit Melaminharzen zu imprägnieren. Bekannt ist ebenfalls die Imprägnierung von Vliesten mit Mischungen aus Polyester und Melaminharzen (JP 99 124 469). Die Flammfestausstattung [US 4 839 099] und die Verbesserung der Bewitterungsresistenz von Holz [Rapp, A., Holz Roh-Werkst. 57(1999)5, 331-339] durch Beschichtung mit Melaminharzen ist ebenfalls bekannt.

Ziel der Erfindung sind Faserverbunde aus Faserstoffen und/oder Holzpartikeln, die durch eine formgebende Verarbeitung hergestellt werden können und eine hohe Dimensionsstabilität, Bewitterungsresistenz und Flammfestigkeit bei niedrigen Harzanteilen besitzen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde durch Faserverbunde hoher Dimensionsstabilität, Bewitterungsresistenz und Flammfestigkeit mit semiinterpenetrierender Netzwerkstruktur gelöst, wobei die Faserverbunde erfindungsgemäß aus

- a) 60 bis 95 Masse% Faserstoffen und/oder Holzpartikeln,
- b) 5 bis 40 Masse% hydrophobierten Melaminharzen,
- c) gegebenenfalls 1 bis 15 Masse% nichthydrophobierten Melaminharzen, und
- d) gegebenenfalls 1 bis 30 Masse% Füllstoffen

bestehen und nach einem Verfahren hergestellt worden sind, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Faserstoffe und/oder Holzpartikel, gegebenenfalls unter Zusatz von 5 bis 40 Masse%, bezogen auf die Faserstoffe und/oder Holzpartikel, einer

wässrigen Dispersion von Melaminharz-Nanopartikeln und/oder Füllstoffen mit einem Feststoffanteil von 60 bis 90 Masse%, auf einen Restwassergehalt von 0,5 bis 5 Masse% getrocknet worden sind,

- in der zweiten Verfahrensstufe die getrockneten und gegebenenfalls mit Melaminharz-Nanopartikeln und/oder Füllstoffen modifizierten Faserstoffe und/oder Holzpartikel einer Sorption von 8 bis 90 Masse%, bezogen auf die Faserstoffe und/oder Holzpartikel, einer nichtwässrigen ammoniakalischen Dispersion bzw. Lösung eines hydrophobierten Melaminharzvorkondensats mit einem Feststoffanteil von 20 bis 80 Masse% an modifizierten Melaminharzvorkondensaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 5000, die zusätzlich 5 bis 50 Masse%, bezogen auf die modifizierten Melaminharzvorkondensate, gekoppelte Blöcke aus Polyacrylaten oder modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren oder ungesättigten Polyester- oder Polyetherurethanen enthalten; unterzogen wurden, wobei bei der Sorption 0,05 bis 2,0 Masse%, bezogen auf die hydrophobierten Melaminharzvorkondensate, latente Härter für Verarbeitungstemperaturen oberhalb 130°C zugesetzt worden sind, und die plastische Reaktionsmischung nach Entgasung der flüchtigen Komponenten bei Temperaturen unterhalb 100°C als Strang oder Rohfolie ausgetragen und auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist,
- in der dritten Verfahrensstufe entweder die als Strang ausgetragene und granulierte Reaktionsmischung einer Extrusionsverarbeitung zu Halbzeugen oder einer Spritzgussverarbeitung zu Formstoffen bei Verarbeitungstemperaturen bis 200°C unter Aushärtung des Faserverbunds, oder die als Röhfolie ausgetragene Reaktionsmischung einer Nachverarbeitung durch Pressen oder Kalandrieren bei Verarbeitungstemperaturen bis 180°C unter Aushärtung des Faserverbunds, unterzogen worden ist.

Bevorzugt sind die Faserstoffe in den erfindungsgemäßen Faserverbunden native Faserstoffe, insbesondere Holzfaser, Kokosnussfaser, Papierfaser, Viscosefasern sowie Fasern aus Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute und/oder Kenaf, anorganische Faserstoffe, insbesondere Basaltfaser, Glasfasern, Magnesiumoxysulfatfaser und/oder Stahlfaser, und/oder Synthesefaser, insbesondere Kohlenstofffaser sowie Faser aus flüssigkristallinen Polymeren, Melamin-Formaldehyd-Harzen, Polyamiden, Polyimiden, Polyacrylnitril, Polyethylenterephthalat, Poly(methylsilylsesquioxan), Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polyurethan, Polyvinylalkohol und/oder syndiotaktisches Polystyren.

Es ist von Vorteil, Faserstoffe einzusetzen, die zur Verbesserung der Verträglichkeit mit den Melaminharzen eine Beschichtung mit Haftvermittlern enthalten. Beispiele für Haftvermittler für anorganische Faserstoffe sind Aminosilane oder Polyalkylenoxide. Für Kohlenstofffasern sind niedermolekulare Epoxidharze als Haftvermittler geeignet. Beispiele für Haftvermittler für Polypropylenfasern sind Acrylsäure- oder Maleinsäureanhydrid-modifizierte Polypropylene.

Die in den Faserverbunden enthaltenen hydrophobierten Melaminharze sind bevorzugt Melamin-Formaldehyd-Harze, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harze und/oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze, bei denen 20 bis 100 mol% der Methyloolgruppen durch Umsetzung mit C₁- bis C₄-aliphatischen Alkoholen, Polyalkylenoxiden mit Molmassen von 500 bis 2500 und/oder C₅-C₁₂-(Meth)acrylsäurehydroxyalkylestern veräthert und/oder durch Umsetzung mit ungesättigten Säureamiden vom Typ Acrylamid oder Methacrylamid modifiziert worden sind, und wobei die modifizierten Melaminharze einer Umsetzung mit modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyestertern, Polyetherurethanen und/oder Polyacrylaten zugrundeliegenden Acrylatmonomermischungen, unterzogen worden sind.

Die Melamin-Formaldehyd-Harze, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harze und/oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze in den hydrophobierten Melaminharzen können als Melaminkomponente ebenfalls 0,1 bis 80 Masse% Melaminderivate und/oder Triazinderivate wie 2-(2-Hydroxyethyl-amino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4,6—Tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin, 2,4-(Di-5-hydroxy-3-oxapentylamin)-6-methyl-1,3,5-triazin, Ammelin und/oder Melamin-Formaldehyd-Alkoholate von C₁-C₈-Alkoholen enthalten.

Beispiele für geeignete Acrylatmonomermischungen, die durch Polymerisation zu Polyacrylaten als Blöcke in die hydrophobierte Melaminharzkomponente der Faserverbunde eingebaut sind, sind Monomermischungen aus Acrylamid/Methylmethacrylat/Ethylacrylat/2-Hydroxyethylmethacrylat, Styren/Methylmethacrylat/Hydroxyethylmethacrylat/2-Ethylhexylacrylat, oder Methacrylamid/Butylacrylat/Butylmethacrylat/Ethylhexylmethacrylat/Hydroxyethylmethacrylat/Methylmethacrylat/Styren.

Beispiele für geeignete modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die als Blöcke in die hydrophobierte Melaminharzkomponente der Faserverbunde eingebaut sind, sind Malein-

säureanhydrid-Styren-Copolymere, die mit Polyalkylenoxiden, langketigen Alkylaminen oder langketigen Hydroxyalkylaminen modifiziert sind.

Beispiele für geeignete ungesättigte Polyester, die als Blöcke in die hydrophobierte Melaminharzkomponente der Faserverbunde eingebaut sind, sind Polyester auf Basis Adipinsäure, Maleinsäureanhydrid, Diethylenglycol und Neopentylglycol oder Polyester auf Basis von Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Diethylenglycol und Ethylenglycol.

Beispiele für geeignete Polyetherurethane sind Polyurethane mit Polytetrahydrofuran-Blöcken als Polyetherkomponente.

Beispiele für die in den Faserverbunden gegebenenfalls enthaltenen nichthydrophobierten Melaminharze sind Melamin-Formaldehyd-Harze, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harze und/oder Melamin-Hamstoff-Formaldehyd-Harze, in denen als Melaminkomponente ebenfalls 0,1 bis 80 Masse% Melaminderivate und/oder Triazinderivate wie 2-(2-Hydroxyethyl-amino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-Hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-dia-mino-1,3,5-triazin, 2,4,6—Tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin, 2,4-(Di-5-hydroxy-3-oxapentylamin)-6-methyl-1,3,5-triazin und/oder Ammeling enthalten sein können.

Bevorzugt enthalten die hydrophobierten und/oder nichthydrophobierten Melaminharze ein-kondensierte Mono- und/oder Diester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure und/oder Ammoniumpolyphosphate. Geeignete Phosphorylierungsmittel, die bei der Modifizierung der Melaminharze eingesetzt werden können, sind Diphenylphosphat, Dimethylphosphit, Diethylphosphit, Phosphorsäurediethylesterchlorid, Thiophosphorsäurediethylesterchlorid und Di-2-(ethylhexyl)hydrogenphosphat.

Beispiele für die in den Faserverbunden gegebenenfalls enthaltenen Füllstoffe sind Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Mikrohohlkugeln, Ruß und/oder Talkum.

Bevorzugte Füllstoffe sind nanoskalige Füllstoffe mit Partikelgrößen von 1 bis 100 nm, besonders bevorzugt quellbare Füllstoffe vom Typ hydrophile synthetische Kieselsäuren, Calciumcarbonat, Calciummetasilikate, Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit und/oder Metalloxide wie ZnO , SnO , Al_2O_3 oder TiO_2 .

Beispiele für weitere besonders bevorzugte Schichtsilicate vom Typ Montmorillonit sind Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadiit und Kenyalit.

Insbesondere werden quellbare nanoskalige Füllstoffe bevorzugt, die durch Sorption von Lösungen von Melaminharzvorkondensaten modifiziert sind.

Die gegebenenfalls als Melaminharzkomponente in den Faserverbunden enthaltenen Melaminharz-Nanopartikel bestehen aus hydrophobierten und/oder nichthydrophobierten Melaminharzen, wobei die Nanopartikeldispersionen nach einem Verfahren hergestellt worden sind, bei dem wässrige Lösungen von Melaminharzvorkondensaten, gegebenenfalls unter hoher Scherwirkung, in eine Emulgator-freie wässrige Lösung, die saure Katalysatoren, und gegebenenfalls dispergierte flüchtige Kohlenwasserstoffe, Fluorkohlenwasserstoffe, Inertgase und/oder anorganische Carbonate enthält, eingetragen werden, und das Reaktionsgemisch nachfolgend verdünnt und ausgetragen wird. Enthält die Lösung unter hoher Scherwirkung dispergierte flüchtige Kohlenwasserstoffe, Fluorkohlenwasserstoffe, Inertgase und/oder anorganische Carbonate, so werden Melaminharz-Nanopartikel in Form von Hohlkugeln gebildet.

Die Faserverbunde hoher Dimensionsstabilität, Bewitterungsresistenz und Flammfestigkeit werden erfindungsgemäß nach einem Verfahren hergestellt, bei dem die Faserverbunde mit semiinterpenetrierender Netzwerkstruktur, bestehend aus

- a) 60 bis 95 Masse% Faserstoffen und/oder Holzpartikeln,
 - b) 5 bis 40 Masse% hydrophobierten Melaminharzen,
 - c) gegebenenfalls 1 bis 15 Masse% nichthydrophobierten Melaminharzen, und
 - d) gegebenenfalls 1 bis 30 Masse% Füllstoffen
- durch ein Mehrstufenverfahren erzeugt werden, wobei

- in der ersten Verfahrensstufe Faserstoffe und/oder Holzpartikel in einem kontinuierlichen Durchlauftrockner, gegebenenfalls unter Zusatz von 5 bis 40 Masse%, bezogen auf die Faserstoffe und/oder Holzpartikel, einer wässrigen Dispersion von Melaminharz-Nanopartikeln und/oder Füllstoffen mit einem Feststoffanteil von 60 bis 90 Masse%, bei Temperaturen von 80 bis 180°C und Verweilzeiten von 5 bis 50 min auf einen Restwassergehalt von 0,5 bis 5 Masse% getrocknet werden,

- in der zweiten Verfahrensstufe die getrockneten und gegebenenfalls mit Melaminharz-Nanopartikeln und/oder Füllstoffen modifizierten Faserstoffe und/oder Holzpartikel in einem kontinuierlichen beheizbaren Durchlaufmischer bei 20 bis 60°C und einer Verweilzeit von 6 bis 40 min einer Sorption von 8 bis 90 Masse%, bezogen auf die Faserstoffe und/oder Holzpartikel, einer nichtwässrigen ammoniakalischen Dispersion bzw. Lösung eines hydrophobierten Melaminharzvorkondensats mit einem Feststoffanteil von 20 bis 80 Masse% an modifizierten Melaminharzvorkondensaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 5000, die zusätzlich 5 bis 50 Masse%, bezogen auf die modifizierten Melaminharzvorkondensate, gekoppelte Blöcke aus Polyacrylaten oder modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren oder ungesättigten Polyester oder Polyetherurethanen enthalten, unterzogen werden, wobei bei der Sorption 0,05 bis 2,0 Masse%, bezogen auf die hydrophobierten Melaminharzvorkondensate, latente Härter für Verarbeitungstemperaturen oberhalb 130°C zugesetzt worden sind, und die Reaktionsmischung nach Erwärmung auf Temperaturen unterhalb 100°C und einer Verweilzeit von 5 bis 20 min unter Abtrennung der flüchtigen Komponenten vacumentgast und als Strang oder Rohfolie ausgetragen und auf Raumtemperatur abgekühlt wird,
- in der dritten Verfahrensstufe entweder die als Strang ausgetragene und granulierte Reaktionsmischung einer Extrusionsverarbeitung zu Halbzeugen oder einer Spritzgussverarbeitung zu Formstoffen bei Verarbeitungstemperaturen bis 200°C unter Aushärtung des Faserverbunds, oder die als Rohfolie ausgetragene Reaktionsmischung einer Nachverarbeitung durch Pressen oder Kalandrieren bei Verarbeitungstemperaturen bis 180°C unter Aushärtung des Faserverbunds, unterzogen wird.

Bevorzugt enthalten die nichtwässrigen ammoniakalischen Dispersionen bzw. Lösungen von hydrophobierten Melaminharzvorkondensaten als Dispersionsmittel bzw. Lösungsmittel C₁-C₄-Alkohole mit einem Gehalt an Ammoniak von 1 bis 20 Masse%.

Die Dosierung der nichtwässrigen ammoniakalischen Dispersion bzw. Lösung des hydrophobierten Melaminharzvorkondensats in den kontinuierlichen Durchlaufmischer in der zweiten Verfahrensstufe erfolgt bevorzugt aus einem Vorratsbehälter, dem eine Duroplastprepolymersynthesestation vorgelagert ist.

Bevorzugt besitzen die in der zweiten Verfahrensstufe eingesetzten Vorkondensate von Melaminharzen ein Verhältnis Melamin/Formaldehyd von 1 : 1,5 bis 1: 4, besonders bevorzugt 1 : 2,2 bis 1 : 2,8.

Die in der zweiten Verfahrensstufe gegebenenfalls eingesetzten nichthydrophobierten Melaminharz-Vorkondensate werden durch Polykondensation von Melamin mit Formaldehyd und/oder Mischungen aus 20 bis 99,9 Masse% Melamin und 0,1 bis 80 Masse% Melaminderivaten und/oder Triazinderivaten, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin, Melaminderivaten und Triazinderivaten, an Phenolen, mit 30% bis 40% wässrigem Formaldehyd in Kondensationsrührkesseln bei 60 bis 100°C hergestellt.

Bei den in der zweiten Verfahrensstufe bei der Herstellung der Faserverbunde eingesetzten modifizierten Melaminharzvorkondensate mit gekoppelten Blöcke an modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren bestehen die Blöcke bevorzugt aus Maleinsäureanhydrid-Styren-Copolymeren, die mit Poly-C₁-C₄-alkylenoxiden, C₄-C₁₈-Alkylaminen und/oder C₄-C₁₈-Hydroxyalkylaminen modifiziert sind.

Die in der zweiten Verfahrensstufe bei der Herstellung der Faserverbunde eingesetzten modifizierten Melaminharzvorkondensate mit gekoppelten Blöcken aus Polyacrylaten, modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren und/oder Polyetherurethanen sind modifizierte Melaminharzvorkondensate, die durch

- a) Umsetzung von funktionelle Gruppen enthaltenden Polyacrylaten, Polymethacrylaten, modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyester oder Polyetherurethanen mit Melaminharzvorkondensaten, oder
- b) radikalische Polymerisation von Monomermischungen aus Acrylsäure-C₁-C₁₂-alkylestern, Acrylsäure-C₁-C₁₂-hydroxyalkylestern, Acrylsäureestern von mehrwertigen Alkoholen vom Typ Butandioldiacrylat, Acrylamid, Methacrylsäure-C₁-C₁₂-alkylestern, Methacrylsäure-C₁-C₁₂-hydroxyalkylestern, Methacrylsäureestern von mehrwertigen Alkoholen vom Typ Butandioldimethacrylat, Methacrylamid, Styren, C₁-C₄-Alkylstyrenen, Divinylbenzen, Maleinsäurehalbamiden, und/oder Maleinsäurehalbestern in Gegenwart von Melaminharzvorkondensaten, oder
- c) Synthese der Melaminharzvorkondensate in Gegenwart funktionelle Gruppen enthaltender Polyacrylate, Polymethacrylate, modifizierter Maleinsäureanhydridcopolymerer, ungesättigter Polyester oder Polyetherurethane,

hergestellt worden sind, wobei in den Melaminharzvorkondensaten 20 bis 100 mol% der Methyolgruppen durch Umsetzung mit C₁- bis C₄-aliphatischen Alkoholen, Polyalkylenoxiden mit Molmassen von 500 bis 2500 und/oder C₅-C₁₂-(Meth)acrylsäurehydroxyalkylestern veräthert und/oder durch Umsetzung mit ungesättigten Säureamiden vom Typ Acrylamid oder Methacrylamid modifiziert sein können.

Bei der Variante a) der Herstellung der modifizierten Melaminharzvorkondensate mit gekoppelten Blöcken aus Polyacrylaten, modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyester und/oder Polyetherurethanen durch Umsetzung von funktionelle Gruppen enthaltenden Polyacrylaten, Polymethacrylaten, modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyester oder Polyetherurethanen mit Melaminharzvorkondensaten werden die modifizierten Melaminharzvorkondensate bevorzugt durch Umsetzung von veretherten Melaminharzen, die als mikrodisperse wässrige Dispersion mit einem Feststoffanteil von 50 bis 90 Gew.% vorliegen, mit den funktionelle Gruppen enthaltenden Polyacrylaten, Polymethacrylaten, modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyester oder Polyetherurethanen hergestellt, wobei die Zugabe der funktionelle Gruppen enthaltenden Polyacrylate, Polymethacrylate, modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyester oder Polyetherurethane vor oder während der Herstellung der mikrodispersen wässrigen Dispersionen erfolgt. Dabei ist es von Vorteil, Hochgeschwindigkeitsdispergatoren bei der Synthese der modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren einzusetzen.

Bei der Variante b) der Herstellung der modifizierten Melaminharzvorkondensate mit gekoppelten Blöcken aus Poly(meth)acrylaten durch radikalische Polymerisation von Monomer-mischungen aus Acrylsäure-C₁-C₁₂-alkylestern, Acrylsäure-C₁-C₁₂-hydroxyalkylestern, Acrylsäureestern von mehrwertigen Alkoholen vom Typ Butandioldiacrylat, Acrylamid, Methacrylsäure-C₁-C₁₂-alkylestem, Methacrylsäure-C₁-C₁₂-hydroxyalkylestern, Methacrylamid, Methacrylsäureestern von mehrwertigen Alkoholen vom Typ Butandioldimethacrylat, Styren, C₁-C₄-Alkylstyrenen, Divinylbenzen, Maleinsäurehalbamiden und/oder Maleinsäurehalb-estem in Gegenwart von Melaminharzvorkondensaten werden die modifizierten Melaminharzvorkondensate mit gekoppelten Blöcken aus Polyacrylaten bevorzugt durch Umsetzung von Melaminharzvorkondensaten, die als mikrodisperse wässrige Dispersion mit einem Feststoffanteil von 50 bis 90 Gew.% vorliegen, mit den Monomer-mischungen in Gegenwart von thermisch zerfallenden, in organischen Lösungsmitteln löslichen Radikalbildnern, unter

intensiver Durchmischung bei 75 bis 120°C, bevorzugt 80 bis 100°C, hergestellt, wobei der Anteil der (Meth)acrylsäure-C₁-C₁₂-hydroxyalkylester und/oder von (Meth)acrylamid in der Monomermischung 2 bis 10 Masse%, bevorzugt 3 bis 5 Masse%, beträgt.

Die in der zweiten Verfahrensstufe zugesetzten latenten Härter für Verarbeitungstemperaturen oberhalb 130°C sind bevorzugt Salze, die bei erhöhter Temperatur Säurekomponenten abspalten, Ester, die bei erhöhter Temperatur unter Freisetzung von Säurekomponenten hydrolysieren, und/oder Thioharnstoff. Geeignete Salze sind Ammoniumsalze, insbesondere Ammoniumperoxidisulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumoxalat und/oder Ammoniumrhodanid; C₁-C₄-Alkylammoniumsalze von Carbonsäuren, insbesondere Methylammoniumphthalat, Methylammoniummaleinat und/oder das Methylaminsalz der Naphthalinsulfonsäure. Geeignete Ester sind Ester der Phosphorsäure, phosphorigen Säure, Oxalsäure und/oder Phthalsäure, insbesondere Diethylphosphat, Oxalsäuredimethylester und/oder Phthalsäuredimethylester.

Die in der dritten Verfahrensstufe zur Verarbeitung der granulierten Reaktionsmischung aus Faserstoffen und/oder Holzpartikeln, hydrophobierten Melaminharzen und gegebenenfalls nichthydrophobierten Melaminharzen und/oder Füllstoffen eingesetzten kontinuierlichen Kneter sind insbesondere Doppelschneckenextruder mit L/D 32 bis 48 oder Einschneckenextruder mit Plungerschnecke, die mit Vacumentgasung und Werkzeugen zur Ausformung von Platten, Profilen oder Rohren ausgerüstet sind. Günstige Verarbeitungstemperaturen liegen im Bereich von 140 bis 200°C.

Für die Verarbeitung von Rohfolien aus der Reaktionsmischung durch Pressen oder Kalandrieren sind Verarbeitungstemperaturen im Bereich von 140 bis 180°C geeignet.

Die erfindungsgemäßen Faserverbunde sind insbesondere als hochbeanspruchte Holzerzeugnisse und geformte Holzhalbzeuge Form von Platten, Profilen, Hohlprofilen und Rohren mit geringer Wasseraufnahme, hoher Dimensionsstabilität, Bewitterungsresistenz und Flammfestigkeit in der Möbelindustrie, in der Fahrzeugindustrie und für Anwendungen im Bauwesen, bevorzugt für Fassadenelemente, geeignet.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1**a) Herstellung der Melaminharz-Nanopartikel**

In einem 50 Liter - Rührreaktor werden 35 kg 30% wässrige Formalinlösung, 12 kg Melamin und 2,5 kg Harnstoff eingetragen und bei 75°C unter Rühren innerhalb 40 min bei pH=7 kondensiert. Die wässrige Harzlösung wird innerhalb 4 min in einen zweiten 200 Liter - Rührreaktor mit Turborührer (40 m/s) überführt, in dem sich eine feinteilige gerührte Dispersion aus 85 Liter Wasser, 4,5 kg Natriumhydrogenphosphat und 35 Liter Trichlorfluorpropan, die auf 30°C gehalten wird, befindet. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wird die Dispersion aus dem zweiten Rührreaktor in ein 400-Liter Rührgefäß überführt und mit 150 Liter Wasser verdünnt. Die Melaminharz-Nanopartikel werden in einer Filterzentrifuge abgetrennt und in einem Umlufttrockenschrank 6 Std. bei 125°C getrocknet.

b) Herstellung des hydrophobierten Melaminharzes

In einem 150 Liter - Rührreaktor mit Rückflusskühler, Azeotropabscheider und Hochgeschwindigkeitsdispergator werden 35 kg 30% wässrige Formalinlösung, 12 kg Melamin und 2,5 kg Harnstoff eingetragen, mit Natronlauge auf pH=7,0 eingestellt und bei 75°C unter Rühren innerhalb 40 min kondensiert, und in den Rührreaktor nach Temperaturerhöhung auf 85°C innerhalb von 5,5 Std. 15 kg einer Mischung aus 8 Mol Styren, 18 Mol Butylmethacrylat, 12 Mol Ethylmethacrylat, 1 Mol Acrylamid und 1 Mol β-Hydroxyethylmethacrylat, die 0,5 Masse% Dibenzoylperoxid enthält, zugesetzt, und der Reaktionsansatz weiterhin 1 Std. bei 85°C gerührt. Zu der Reaktionsmischung werden 80 kg Butanol zugesetzt und ein Butanol-Wasser-Azeotrop abdestilliert, und das Butanol nach der Phasentrennung in den Reaktionsansatz solange zurückgeführt, bis die gesamte Wassermenge aus dem Reaktionsansatz übergetrieben ist. Nun wird durch Abdestillation von Butanol der Reaktionsansatz auf ein Volumen von rd. 65 Liter eingeengt.

c) Herstellung des Faserverbunds

In einen kontinuierlichen Durchlauftrockner mit Begasungs- und Entgasungsstutzen, der mit Stickstoff, der in einem Dampf-beheizten Wärmetauscher auf 120°C vorgewärmt ist, gespült wird, werden Kiefernholzpartikel aus forstwirtschaftlichen Abfällen, die mittels einer Hobelmühle mit Siebeinrichtung auf einen mittleren Partikeldurchmesser von 3,5 mm feinzer-

kleinert wurden, über eine Dosierbandwaage mit 0,8 kg/h, und Kiefernholzfasern (max. Länge 4mm, mittlerer Durchmesser 0,08 mm) mit 2,4 kg/h, dosiert. Die Manteltemperatur am Eingang des Durchlauftrockners beträgt 150°C. Über einen Dosierstutzen wird mit 0,25 kg/h eine 70% wässrige Dispersion von nach a) hergestellten Melaminharz-Nanopartikeln in Form von Mikrohohlkugeln in den Durchlauftrockner dosiert. Die Verweilzeit der Holzpartikel im Durchlauftrockner beträgt 22 min. Eine aus dem Entgasungsstutzen gezogene Analysenprobe besitzt einen Restwassergehalt von 2,5 Masse%.

Die getrocknete Mischung aus Kiefernholzpartikeln und Kiefernholzfasern wird mit 3,2 kg/h über eine Zellenradschleuse in einen beheizbaren kontinuierlichen Durchlaufmischer mit Sprühseinrichtung für flüssige Medien und Entgasungsstutzen (Manteltemperatur 65°C) überführt. Über den Dosierstutzen wird mit 1,28 kg/h der nach b) hergestellte Reaktionsansatz des hydrophobierten Melaminharzes (Feststoffanteil rd. 51 Masse%, enthält zusätzlich 8 Masse% Ammoniak und 1,5 Masse% Ammoniumperoxidisulfat) in den kontinuierlichen Durchlaufmischer dosiert. Nach einer Verweilzeit im Durchlaufmischer von 40 min wird ausgetragen, abgekühlt und granuliert.

Die granulierte Reaktionsmischung aus Kiefernholzpartikeln und Kiefernholzfasern, die das sorbierte hydrophobierte Melaminharz und die Melaminharz-Nanopartikel enthält, wird über eine Zellenradschleuse in einen Werner & Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 30, L/D= 42, mit Vacuumengasung und Plattenwerkzeug, Temperaturprofil 120/135/155/170/170/180/170/190/180°C, überführt, bei einer Verweilzeit von 9 min homogenisiert, umgesetzt, vacuumengast, und als Rechteckprofil 10 x 4 mm auf ein Transportband ausgetragen.

Durch Ausfräsen hergestellte Prüfkörper besitzen einen Elastizitätsmodul von 3200 N/mm² und eine Zugfestigkeit von 280 N/mm².

Zur Prüfung der Dauerhaftigkeit (Pilzresistenz) wurden aus dem Faserverbund 20 Prüfkörper 50 x 10 x 4 mm hergestellt, nach EN 84 ausgewaschen, bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mit dem Pilzstamm Coriolus versicolor beimpft. Nach 4 Monaten Lagerung bei 22°C und 65% rel. Feuchte wurde bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der mittlere Masseverlust betrug 4,5%.

Beispiel 2**a) Herstellung des hydrophobierten Melaminharzes**

In einem 200 Liter - Rührreaktor mit Azeotropabscheider, Rückflusskühler und Hochgeschwindigkeitsdispergator werden 40 kg 30% wässrige Formalinlösung und 12,6 kg Melamin eingetragen, mit NaOH auf pH=7,1 eingestellt und innerhalb 40 min bei 80°C kondensiert. Nach Abkühlung auf 70°C werden 68 Liter Methanol zugegeben, mit 68 g Oxalsäure schwach angesäuert, 35 min am Rückfluss gekocht und das überschüssige Methanol als Azeotrop abdestilliert. Anschliessend werden zu dem veretherten Melaminharz 50 kg einer 50% wässrigen Lösung eines Dodecylamin-modifizierten Maleinsäureanhydrid-Styren-Copolymeren (Molmasse $M_n = 2500$, Molverhältnis Styren-Maleinsäureanhydrid 1: 1) in den Rührreaktor eingetragen und 1 Std. bei 85°C gerührt. Nach Zusatz von 60 kg Butanol wird zum Sieden erhitzt und aus der Reaktionsmischung wird ein Butanol-Wasser-Azeotrop abdestilliert, und das Butanol nach der Phasentrennung in den Reaktionsansatz solange zurückgeführt, bis die gesamte Wassermenge aus dem Reaktionsansatz übergetrieben ist. Dann wird durch Abdestillation von Butanol der Reaktionsansatz auf ein Volumen von rd. 95 Liter eingeengt und unter Röhren auf Raumtemperatur abgekühlt.

b) Herstellung des Faserverbunds

In einen kontinuierlichen Durchlauftrockner mit Begasungs- und Entgasungsstutzen, der mit Stickstoff, der in einem Dampf-beheizten Wärmetauscher auf 120°C vorgewärmt ist, gespült wird, werden Polyamidfasern (\varnothing ca. 0,04 mm, $l = 3-6$ mm) mit 3,5 kg/h dosiert. Die Manteltemperatur am Eingang des Durchlauftrockners beträgt 120°C und am Ausgang des Durchlauftrockners 75°C. Die Verweilzeit der Polyamidfasern im Durchlauftrockner beträgt 12 min. Eine aus dem Entgasungsstutzen gezogene Analysenprobe besitzt einen Restwassergehalt von 0,9 Masse%.

Die getrockneten Polyamidfasern werden mit 3,5 kg/h über eine Zellenradschleuse in einen beheizbaren kontinuierlichen Durchlaufmischer mit Sprücheinrichtung für flüssige Medien und Entgasungsstutzen (Manteltemperatur 55/70/85°C) überführt. Über den Dosierstutzen wird mit 1,1 kg/h der nach b) hergestellte Reaktionsansatz des hydrophobierten Melaminharzes mit einem Feststoffanteil von rd. 53 Masse%, der zusätzlich 8 Masse% Ammoniak und 1,5 Masse% Diethylphosphat enthält, in den kontinuierlichen Durchlaufmischer dosiert. Nach

einer Verweilzeit im Durchlaufmischer von 55 min wird die Mischung durch ein Breitschlitzwerkzeug als Rohfolie einer Dicke von rd. 1 mm ausgetragen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

In einer Plattenpresse, die auf 170°C vorgeheizt ist, werden 5 Lagen der Rohfolie eingelegt, nach Zufahren der Presse 8 min bei einem Pressdruck von 2 bar erwärmt und bei 40 bar/10 min zu einer 4mm-Platte verpresst und ausgehärtet.

Durch Ausfräsen hergestellte Prüfkörper besitzen einen Elastizitätsmodul von 9000 N/mm² und eine Zugfestigkeit von 750 N/mm². Die Prüfung der Flammfestigkeit ergibt selbstverlöschende Eigenschaften mit einem LOI-Wert von 43.

Patentansprüche**Anspruch 1**

Faserverbunde hoher Dimensionsstabilität, Bewitterungsresistenz und Flammfestigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass die Faserverbunde mit semiinterpenetrierender Netzwerkstruktur aus

- a) 60 bis 95 Masse% Faserstoffen und/oder Holzpartikeln,
- b) 5 bis 40 Masse% hydrophobierten Melaminharzen,
- c) gegebenenfalls 1 bis 15 Masse% nichthydrophobierten Melaminharzen, und
- d) gegebenenfalls 1 bis 30 Masse% Füllstoffen

bestehen und nach einem Verfahren hergestellt worden sind, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Faserstoffe und/oder Holzpartikel, gegebenenfalls unter Zusatz von 5 bis 40 Masse%, bezogen auf die Faserstoffe und/oder Holzpartikel, einer wässrigen Dispersion von Melaminharz-Nanopartikeln und/oder Füllstoffen mit einem Feststoffanteil von 60 bis 90 Masse%, auf einen Restwassergehalt von 0,5 bis 5 Masse% getrocknet worden sind,
- in der zweiten Verfahrensstufe die getrockneten und gegebenenfalls mit Melaminharz-Nanopartikeln und/oder Füllstoffen modifizierten Faserstoffe und/oder Holzpartikel einer Sorption von 8 bis 90 Masse%, bezogen auf die Faserstoffe und/oder Holzpartikel, einer nichtwässrigen ammoniakalischen Dispersion bzw. Lösung eines hydrophobierten Melaminharzvorkondensats mit einem Feststoffanteil von 20 bis 80 Masse% an modifizierten Melaminharzvorkondensaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 5000, die zusätzlich 5 bis 50 Masse%, bezogen auf die modifizierten Melaminharzvorkondensate, gekoppelte Blöcke aus Polyacrylaten oder modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren oder ungesättigten Polyestern oder Polyetherurethanen enthalten, unterzogen wurden, wobei bei der Sorption 0,05 bis 2,0 Masse%, bezogen auf die hydrophobierten Melaminharzvorkondensate, latente Härter für Verarbeitungstemperaturen oberhalb 130°C zugesetzt worden sind, und die plastische Reaktionsmischung nach Entgasung der flüchtigen Komponenten bei Temperaturen unterhalb 100°C als Strang oder Rohfolie ausgetragen und auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist,

- in der dritten Verfahrensstufe entweder die als Strang ausgetragene und granulierte Reaktionsmischung einer Extrusionsverarbeitung zu Halbzeugen oder einer Spritzgussverarbeitung zu Formstoffen bei Verarbeitungstemperaturen bis 200°C unter Aushärtung des Faserverbunds, oder die als Rohfolie ausgetragene Reaktionsmischung einer Nachverarbeitung durch Pressen oder Kalandrieren bei Verarbeitungstemperaturen bis 180°C unter Aushärtung des Faserverbunds, unterzogen worden ist.

Anspruch 2

Faserverbunde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Faserstoffe native Faserstoffe, bevorzugt Holzfasern, Kokosnussfasern, Papierfasern, Viscosefasern sowie Fasern aus Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute und/oder Kenaf, anorganische Faserstoffe, bevorzugt Basaltfasern, Glasfasern, Magnesiumoxysulfatfasern und/oder Stahlfasern, und/oder Synthesefasern, bevorzugt Kohlenstofffasern sowie Fasern aus flüssigkristallinen Polymeren, Melamin-Formaldehyd-Harzen, Polyamiden, Polyimiden, Polyacrylnitril, Polyethylenterephthalat, Poly(methylsilylsesquioxan), Polypropylen, Polytetrafluorethylen Polyurethan, Polyvinylalkohol und/oder syndiotaktisches Polystyren, sind.

Anspruch 3

Faserverbunde nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobierten Melaminharze Melamin-Formaldehyd-Harze, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harze und/oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze sind, bei denen 20 bis 100 mol% der Methylogruppen durch Umsetzung mit C₁- bis C₄-aliphatischen Alkoholen, Polyalkylenoxiden mit Molmassen von 500 bis 2500 und/oder C₅-C₁₂-(Meth)acrylsäurehydroxyalkylestern veräthert und/oder durch Umsetzung mit ungesättigten Säureamiden vom Typ Acrylamid oder Methacrylamid modifiziert worden sind, und wobei die modifizierten Melaminharze einer Umsetzung mit modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyestern, Polyetherurethanen oder Polyacrylaten zugrundeliegenden Acrylatmonomermischungen, unterzogen worden sind.

Anspruch 4

Faserverbunde nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobierten und/oder nichthydrophobierten Melaminharze einkondensierte Mono- und/oder Diester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure und/oder Ammoniumpolyphosphate enthalten.

Anspruch 5

Faserverbunde nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharz-Nanopartikel aus hydrophobierten und/oder nichthydrophobierten Melaminharzen bestehen, wobei die Nanopartikeldispersionen nach einem Verfahren hergestellt worden sind, bei dem wässrige Lösungen von Melaminharzvorkondensaten, gegebenenfalls unter hoher Scherwirkung, in eine Emulgator-freie wässrige Lösung, die saure Katalysatoren, und gegebenenfalls dispergierte flüchtige Kohlenwasserstoffe, Fluorkohlenwasserstoffe, Inertgase und/oder anorganische Carbonate enthält, eingetragen werden, und das Reaktionsgemisch nachfolgend verdünnt und ausgetragen wird.

Anspruch 6

Faserverbunde nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllstoffe nanoskalige Füllstoffe mit Partikelgrößen von 1 bis 100 nm, bevorzugt quellbare Füllstoffe vom Typ hydrophile synthetische Kieselsäuren, Calciumcarbonat, Calciummetasilikate, Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit und/oder Metalloxide wie ZnO, SnO, Al₂O₃ oder TiO₂, besonders bevorzugt in Form von Melaminharzvorkondensat-modifizierten quellbaren Füllstoffen, sind.

Anspruch 7

Verfahren zur Herstellung von Faserverbunden hoher Dimensionsstabilität, Bewitterungsresistenz und Flammfestigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass die Faserverbunde mit semi-interpenetrierender Netzwerkstruktur, die aus

- a) 60 bis 95 Masse% Faserstoffen und/oder Holzpartikeln,
- b) 5 bis 40 Masse% hydrophobierten Melaminharzen,

- c) gegebenenfalls 1 bis 15 Masse% nichthydrophobierten Melaminharzen, und
d) gegebenenfalls 1 bis 30 Masse% Füllstoffen

bestehen, nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Faserstoffe und/oder Holzpartikel in einem kontinuierlichen Durchlauftrockner, gegebenenfalls unter Zusatz von 5 bis 40 Masse%, bezogen auf die Faserstoffe und/oder Holzpartikel, einer wässrigen Dispersion von Melaminharz-Nanopartikeln und/oder Füllstoffen mit einem Feststoffanteil von 60 bis 90 Masse%, bei Temperaturen von 80 bis 180°C und Verweilzeiten von 5 bis 50 min auf einen Restwassergehalt von 0,5 bis 5 Masse% getrocknet werden,
- in der zweiten Verfahrensstufe die getrockneten und gegebenenfalls mit Melaminharz-Nanopartikeln und/oder Füllstoffen modifizierten Faserstoffe und/oder Holzpartikel in einem kontinuierlichen beheizbaren Durchlaufmischer bei 20 bis 60°C und einer Verweilzeit von 6 bis 40 min einer Sorption von 8 bis 90 Masse%, bezogen auf die Faserstoffe und/oder Holzpartikel, einer nichtwässrigen ammoniakalischen Dispersion bzw. Lösung eines hydrophobierten Melaminharzvorkondensats mit einem Feststoffanteil von 20 bis 80 Masse% an modifizierten Melaminharzvorkondensaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 5000, die zusätzlich 5 bis 50 Masse%, bezogen auf die modifizierten Melaminharzvorkondensate, gekoppelte Blöcke aus Polyacrylaten oder modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren oder ungesättigten Polyester oder Polyetherurethanen enthalten, unterzogen werden, wobei bei der Sorption 0,05 bis 2,0 Masse%, bezogen auf die hydrophobierten Melaminharzvorkondensate, latente Härter für Verarbeitungstemperaturen oberhalb 130°C zugesetzt worden sind, und die Reaktionsmischung nach Erwärmung auf Temperaturen unterhalb 100°C und einer Verweilzeit von 5 bis 20 min unter Abtrennung der flüchtigen Komponenten vacuumt gast und als Strang oder Rohfolie ausgetragen und auf Raumtemperatur abgekühlt wird,
- in der dritten Verfahrensstufe entweder die als Strang ausgetragene und granulierte Reaktionsmischung einer Extrusionsverarbeitung zu Halbzeugen oder einer Spritzgussverarbeitung zu Formstoffen bei Verarbeitungstemperaturen bis 200°C unter Aushärtung des Faserverbunds, oder die als Rohfolie ausgetragene Reaktionsmischung einer Nachverarbeitung durch Pressen oder Kalandrieren bei Verarbeitungstemperaturen bis 180°C unter Aushärtung des Faserverbunds, unterzogen wird.

Anspruch 8

Verfahren zur Herstellung von Faserverbunden nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtwässrigen ammoniakalischen Dispersionen bzw. Lösungen von hydrophobierten Melaminharzvorkondensaten als Dispersionsmittel bzw. Lösungsmittel C₁-C₄-Alkohole mit einem Gehalt an Ammoniak von 1 bis 20 Masse% enthalten.

Anspruch 9

Verfahren zur Herstellung von Faserverbunden nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorkondensate von Melaminharzen ein Verhältnis Melamin/Formaldehyd von 1 : 1,5 bis 1: 4, bevorzugt 1 : 2,2 bis 1 : 2,8, besitzen.

Anspruch 10

Verfahren zur Herstellung von Faserverbunden nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9 , dadurch gekennzeichnet, dass die an die modifizierten Melaminharzvorkondensate gekoppelten Blöcke an modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren aus Maleinsäureanhydrid-Styren-Copolymeren bestehen, die mit Poly-C₁-C₄-alkylenoxiden, bevorzugt Aminoendgruppen-enthaltenden Poly-C₁-C₄-alkylenoxiden und/oder C₄-C₁₈-Alkylaminen modifiziert sind.

Anspruch 11

Verfahren zur Herstellung von Faserverbunden nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die modifizierten Melaminharzvorkondensate mit gekoppelten Blöcken aus Polyacrylaten, modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyesterem und/oder Polyetherurethanen Melaminharzvorkondensate sind, die durch

- a) Umsetzung von funktionelle Gruppen enthaltenden Polyacrylaten, Polymethacrylaten, modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyesterem oder Polyetherurethanen mit Melaminharzvorkondensaten, oder
- b) radikalische Polymerisation von Monomermischungen aus Acrylsäure-C₁-C₁₂-alkylestern, Acrylsäure-C₁-C₁₂-hydroxyalkylestern, Acrylsäureestern von mehrwertigen Alkoholen vom Typ Butandioldiacrylat, Acrylamid, Methacrylsäure-C₁-C₁₂-alkylestern, Meth-

acrylsäure-C₁-C₁₂-hydroxyalkylestern, Methacrylamid, Methacrylsäureestern von mehrwertigen Alkoholen vom Typ Butandioldimethacrylat, Styren, C₁-C₄-Alkylstyrenen, Divinylbenzen, Maleinsäurehalbamiden, und/oder Maleinsäurehalbestern in Gegenwart von Melaminharzvorkondensaten,

oder

- c) Synthese der Melaminharzvorkondensate in Gegenwart funktionelle Gruppen enthaltender Polyacrylate, Polymethacrylate, modifizierter Maleinsäureanhydridcopolymere, ungesättigter Polyester oder Polyetherurethane,

hergestellt worden sind, wobei in den Melaminharzvorkondensaten 20 bis 100 mol% der Methylolguppen durch Umsetzung mit C₁- bis C₄-aliphatischen Alkoholen, Polyalkylenoxiden mit Molmassen von 500 bis 2500 und/oder C₅-C₁₂-(Meth)acrylsäurehydroxyalkylestern veräthert und/oder durch Umsetzung mit ungesättigten Säureamiden vom Typ Acrylamid oder Methacrylamid modifiziert sein können.

Anspruch 12

Verfahren zur Herstellung von Faserverbunden nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Umsetzung von funktionelle Gruppen enthaltenden Polyacrylaten, Polymethacrylaten, modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyestern oder Polyetherurethanen mit Melaminharzvorkondensaten hergestellten modifizierten Melaminharzvorkondensate mit gekoppelten Blöcken aus Polyacrylaten, modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyestern und/oder Polyetherurethanen Melaminharzvorkondensate sind, die durch Umsetzung von veretherten Melaminharzen, die als mikrodisperse wässrige Dispersion mit einem Feststoffanteil von 50 bis 90 Gew.% vorliegen, mit den funktionelle Gruppen enthaltenden Polyacrylaten, Polymethacrylaten, modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyestern oder Polyetherurethanen hergestellt werden, wobei die Zugabe der funktionelle Gruppen enthaltenden Polyacrylate, Polymethacrylate, modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, ungesättigten Polyester oder Polyetherurethane vor oder während der Herstellung der mikrodispersen wässrigen Dispersionen erfolgt.

Anspruch 13

Verfahren zur Herstellung von Faserverbunden nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die durch radikalische Polymerisation von Monomermischungen aus Acrylsäure-C₁-C₁₂-alkylestern, Acrylsäure-C₁-C₁₂-hydroxyalkylestern, Acrylsäureestern von mehrwertigen Alko-

holen vom Typ Butandioldiacrylat, Acrylamid, Methacrylsäure-C₁-C₁₂-alkylestern, Methacrylsäure-C₁-C₁₂-hydroxyalkylestern, Methacrylamid, Methacrylsäureestern von mehrwertigen Alkoholen vom Typ Butandioldimethacrylat, Styren, C₁-C₄-Alkylstyrenen, Divinylbenzen, Maleinsäurehalbamiden und/oder Maleinsäurehalbestern in Gegenwart von Melaminharzvorkondensaten hergestellten modifizierten Melaminharzvorkondensate mit gekoppelten Blöcken aus Polyacrylaten Melaminharzvorkondensate sind, die durch Umsetzung von Melaminharzvorkondensaten, die als mikrodisperse wässrige Dispersion mit einem Feststoffanteil von 50 bis 90 Gew.% vorliegen, mit den Monomermisschungen in Gegenwart von thermisch zerfallenden, in organischen Lösungsmitteln löslichen Radikalbildnern, unter intensiver Durchmischung bei 75 bis 120°C, bevorzugt 80 bis 100°C, hergestellt werden, wobei der Anteil der (Meth)acrylsäure-C₁-C₁₂-hydroxyalkylester und/oder von (Meth)acrylamid in der Monomermisschung 2 bis 10 Masse%, bevorzugt 3 bis 5 Masse%, beträgt.

Anspruch 14

Verfahren zur Herstellung von Faserverbunden nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die latenten Härter für Verarbeitungstemperaturen oberhalb 130°C Ammoniumsalze, bevorzugt Ammoniumperoxidisulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumoxalat und/oder Ammoniumrhodanid; C₁-C₄-Alkylammoniumsalze von Carbonsäuren, bevorzugt Methylammoniumphthalat, Methylammoniummaleinat und/oder das Methylaminsalz der Naphthalinsulfonsäure; Ester der Phosphorsäure, phosphorigen Säure, Oxalsäure und/oder Phthalsäure, bevorzugt Diethylphosphat, Oxalsäuredimethylester und/oder Phthalsäuredimethylester, und/oder Thiohamstoff sind.

Anspruch 15

Verwendung von Faserverbunden nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 für hochbeanspruchte Holzerzeugnisse und geformte Holzhalzeuge Form von Platten, Profilen, Hohlprofilen und Rohren mit geringer Wasseraufnahme, hoher Dimensionsstabilität, Bewitterungsresistenz und Flammfestigkeit, bevorzugt in der Möbelindustrie, im Fahrzeugbau und für Anwendungen im Bauwesen, insbesondere für Fassadenelemente.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT/DE 01/02221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B21/00 B32B23/00 B32B27/00 C08G12/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 4 871 596 A (KAMIYA TAKASHI ET AL) 3 October 1989 (1989-10-03) column 1, line 48 -column 2, line 55; example 1 — | 1-3,15 |
| A | US 5 206 066 A (HORACEK HEINRICH) 27 April 1993 (1993-04-27) claims 1-9 — | 1-6 |
| A | EP 0 262 518 A (CASSELLA FARBEWERKE MAINKUR AG) 6 April 1988 (1988-04-06) the whole document — | 1-15 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2001

Date of mailing of the international search report

04/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Waha, R

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|--|---|--|--|
| US 4871596 | A | 03-10-1989 | | JP 1922024 C JP 6049353 B JP 63207642 A JP 1803345 C JP 5013900 B JP 63147850 A DE 3782486 D DE 3782486 T DE 271073 T EP 0271073 A ES 2002697 T | | 07-04-1995 29-06-1994 29-08-1988 26-11-1993 23-02-1993 20-06-1988 10-12-1992 18-03-1993 13-10-1988 15-06-1988 01-05-1993 |
| US 5206066 | A | 27-04-1993 | | AT 398768 B AT 154791 A AT 116664 T DE 59201134 D DK 526804 T EP 0526804 A ES 2066529 T JP 7003052 A | | 25-01-1995 15-06-1994 15-01-1995 16-02-1995 13-03-1995 10-02-1993 01-03-1995 06-01-1995 |
| EP 0262518 | A | 06-04-1988 | | DE 3632588 A BR 8704917 A JP 63120720 A PT 85784 A,B | | 07-04-1988 17-05-1988 25-05-1988 01-10-1987 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intell. des Aktenzeichen

PCT/DE 01/02221

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
 IPK 7 B32B21/00 B32B23/00 B32B27/00 C08G12/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 B32B C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 4 871 596 A (KAMIYA TAKASHI ET AL) 3. Oktober 1989 (1989-10-03) Spalte 1, Zeile 48 - Spalte 2, Zeile 55; Beispiel 1 --- | 1-3, 15 |
| A | US 5 206 066 A (HORACEK HEINRICH) 27. April 1993 (1993-04-27) Ansprüche 1-9 --- | 1-6 |
| A | EP 0 262 518 A (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) 6. April 1988 (1988-04-06) das ganze Dokument --- | 1-15 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussistung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25. September 2001

04/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Waha, R

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| US 4871596 A | 03-10-1989 | JP 1922024 C JP 6049353 B JP 63207642 A JP 1803345 C JP 5013900 B JP 63147850 A DE 3782486 D DE 3782486 T DE 271073 T EP 0271073 A ES 2002697 T | 07-04-1995 29-06-1994 29-08-1988 26-11-1993 23-02-1993 20-06-1988 10-12-1992 18-03-1993 13-10-1988 15-06-1988 01-05-1993 |
| US 5206066 A | 27-04-1993 | AT 398768 B AT 154791 A AT 116664 T DE 59201134 D DK 526804 T EP 0526804 A ES 2066529 T JP 7003052 A | 25-01-1995 15-06-1994 15-01-1995 16-02-1995 13-03-1995 10-02-1993 01-03-1995 06-01-1995 |
| EP 0262518 A | 06-04-1988 | DE 3632588 A BR 8704917 A JP 63120720 A PT 85784 A, B | 07-04-1988 17-05-1988 25-05-1988 01-10-1987 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)